

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re U.S. Patent Application of )  
 )  
TSUCHIYA et al. )  
 )  
Application Number: To be Assigned )  
 )  
Filed: Concurrently Herewith )  
 )  
For: METHOD FOR PRODUCING NANOPARTICLE LAYER )  
HAVING UNIFORM EASY AXIS OF )  
MAGNETIZATION, MAGNETIC RECORDING )  
MEDIUM HAVING SUCH LAYER, ITS PRODUCTION )  
METHOD, AND ITS PRODUCTION APPARATUS )  
 )  
ATTORNEY DOCKET NO. HITA.0482 )

Honorable Assistant Commissioner  
for Patents  
Washington, D.C. 20231

**REQUEST FOR PRIORITY  
UNDER 35 U.S.C. § 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

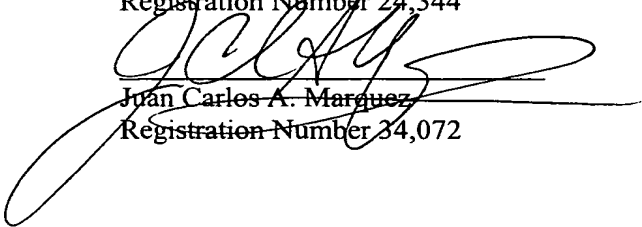
Sir:

In the matter of the above-captioned application for a United States patent, notice is hereby given that the Applicant claims the priority date of January 14, 2003, the filing date of the corresponding Japanese patent application 2003-005242.

A certified copy of Japanese patent application 2003-005242 is being submitted herewith. Acknowledgment of receipt of the certified copy is respectfully requested in due course.

Respectfully submitted,

Stanley P. Fisher  
Registration Number 24,344

  
Juan Carlos A. Marquez  
Registration Number 34,072

**REED SMITH LLP**  
3110 Fairview Park Drive  
Suite 1400  
Falls Church, Virginia 22042  
(703) 641-4200  
January 5, 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月14日

出願番号  
Application Number: 特願2003-005242  
[ST. 10/C]: [JP2003-005242]

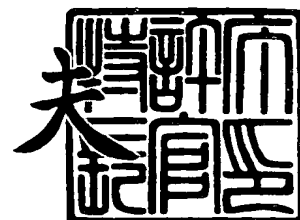
出願人  
Applicant(s): 株式会社日立製作所



2003年 9月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3079384

【書類名】 特許願

【整理番号】 H02014271A

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/62

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

【氏名】 土屋 裕子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

【氏名】 寺尾 元康

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 磁化容易軸の向きが揃ったナノ粒子膜の作成方法とこれを用いた磁気記録媒体及びその製造方法及びその製造装置

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板と、平均粒径が 1 nm 以上 20 nm 以下であり且つ Fe, Co, Ni, Mn, Sm, Pt 及び Pd のうち少なくとも 1 種類の元素を含有するナノ粒子と前記ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物からなるナノ粒子層とを少なくとも備え、前記ナノ粒子の磁化容易軸は前記基板面に対して特定の方向に略平行であることを特徴とする磁気記録媒体。

**【請求項 2】**

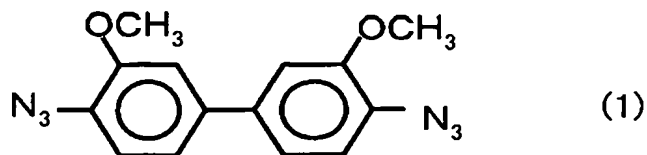
前記ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物は、前記ナノ粒子を被覆する有機化合物又はナノ粒子を被覆する有機化合物に由来する化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

**【請求項 3】**

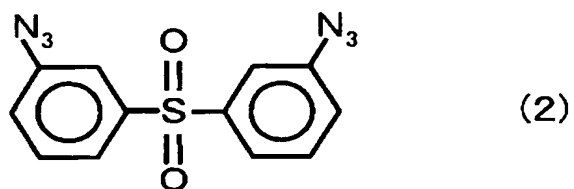
前記ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物は、前記ナノ粒子を被覆する有機化合物又はナノ粒子を被覆する有機化合物に由来する有機化合物を含み、光照射または電子線照射または加熱によって隣接する有機化合物同士を結合させる能力を有する架橋剤を含むことを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

**【請求項 4】**

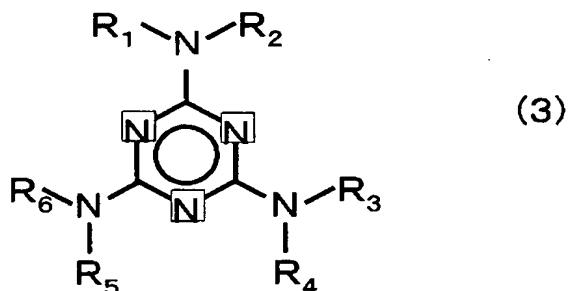
前記架橋剤は、以下の一般式（化 1）から一般式（化 4）で示されるいずれかの構造を持つことを特徴とする請求項 3 記載の磁気記録媒体。

**【化 1】**

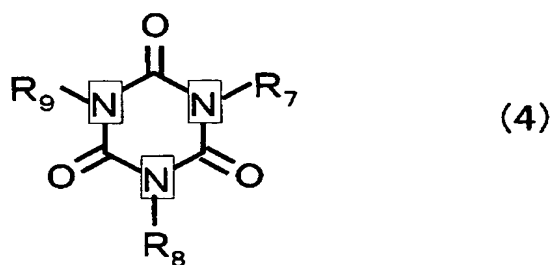
## 【化 2】



## 【化 3】



## 【化 4】



(式中、R 1 から R 9 はカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、チオール基、水酸基、水素原子などの官能基、または炭素—炭素 2 重結合やエーテル結合を含む炭化水素基である。R 1 から R 9 は同一でも異なっているいても良い。)

## 【請求項 5】

前記ナノ粒子の磁化容易軸は、前記基板面方向に略平行であることを特徴とす

る請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】

前記ナノ粒子の磁化容易軸は、前記基板面方向に対し 45 度の角度を持つ方向に略平行であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 7】

前記ナノ粒子の磁化容易軸は、前記基板面に対して垂直な方向に略平行であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 8】

前記基板面に対して垂直な方向と前記ナノ粒子の磁化容易軸とがなす角度が 5 度以内であるナノ粒子数が、ナノ粒子層を構成する全ナノ粒子数の 90% 以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 9】

前記ナノ粒子層は、前記ナノ粒子の単層膜からなることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 10】

平均粒径が 1 nm 以上 20 nm 以下であり且つ Fe, Co, Ni, Mn, Sm, Pt 及び Pd のうち少なくとも 1 種類の元素を含有するナノ粒子と、前記ナノ粒子の表面を被覆する有機化合物とを備える粒子を、基板上または基板上に形成された下地層あるいは軟磁性層上に概規則的に配置してナノ粒子層を形成するナノ粒子層形成工程と、前記ナノ粒子層に赤外光を照射して磁化を発現させ磁性ナノ粒子とする赤外光照射工程と、前記ナノ粒子層に磁場を印加して磁性ナノ粒子の磁化容易軸の方向を略一方向に配向させる磁場印加工程と、前記ナノ粒子層に紫外光を照射して前記有機化合物を固着する紫外光照射工程とを備えることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 11】

前記ナノ粒子層形成工程が、有機化合物で被覆されたナノ粒子のコロイド溶液を水面に滴下してナノ粒子の単層膜を形成した後、圧縮してナノ粒子間が密な膜を得る Langmuir-Blodgett 法を用いることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 12】**

前記ナノ粒子層形成工程が、有機化合物で被覆されたナノ粒子のコロイド溶液を基板上に滴下して基板を回転させ薄膜を形成するスピコート法を用いることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 13】**

前記赤外光の波長は、600 nm よりも長波長であることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 14】**

前記紫外光の波長は、400 nm よりも短波長であることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 15】**

前記赤外光または紫外光として、レーザー光を用いることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 16】**

前記磁場は、時間によって磁場の方向と強度が変化しない静磁場であることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 17】**

前記磁場印加工程において、磁場の方向を一定とし、且つ、磁場の強度を時間によって変化するパルス磁場とすることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 18】**

前記磁場の印加方向は、前記基板面に対し略平行であることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 19】**

前記磁場の印加方向は、前記基板面に対し 45 度の角度を持つ方向に略平行であることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 20】**

前記磁場の印加方向は、前記基板面に対して垂直な方向に略平行であることを特徴とする請求項 10 記載の磁気記録媒体の製造方法。

**【請求項 21】**

平均粒径が1nm以上20nm以下であり且つFe, Co, Ni, Mn, Sm, Pt及びPdのうち少なくとも1種類の元素を含有するナノ粒子と前記ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物からなるナノ粒子層を持つ基板に対し、前記ナノ粒子層に赤外光を照射して磁化を発現させ磁性ナノ粒子とする赤外光照射部分と、前記ナノ粒子層に磁場を印加して磁性ナノ粒子の磁化容易軸の方向を略一方向に配向させる磁場印加部分と、前記ナノ粒子層に紫外光を照射して前記有機化合物を固着する紫外光照射部分とを少なくとも備えることを特徴とする磁気記録媒体の製造装置。

**【請求項 22】**

前記ナノ粒子膜を持つ基板を特定の回転軸のまわりで任意の速度で回転させる回転部分を持ち、基板上の特定の部位に赤外光を照射する赤外光照射部分と、赤外光照射後、前記特定の部位に磁場を印加する磁場印加部分と、磁場印加後、前記特定の部分に紫外光を照射する紫外光照射部分が、回転中心からみて同心円状に配置されたことを特徴とする請求項21記載の磁気記録媒体の製造装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、磁気ディスク装置等に用いられる磁気記録媒体または熱ないし光磁気記録媒体、及びこれらの磁気記録媒体に対する記録方法、及びこれらの磁気記録媒体の製造装置に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、磁気記録装置に対する大容量化に伴い磁気記録媒体の記録密度の向上が進められている。磁気記録媒体上の記録ビットを高密度に記録するためには、媒体ノイズを低減させることが必須となる。このためには磁気記録膜上の磁化反転単位を小さくすることが必要である。この目的のためには、磁気記録膜を構成する磁性結晶粒のサイズを微細化することが有効であることがわかっている。しかし、磁性結晶粒をあまり微細化すると、磁気記録膜上の磁化状態が熱的に不安定



となる熱減磁現象が生じることが知られている。熱減磁現象の低減には、磁性結晶粒のサイズ分布を均一にすることが重要となる。つまり、高記録密度磁気記録用の媒体には、磁性結晶粒の微細化と粒径分散度の低下の両立が必要となる。

#### 【0003】

従来の磁気記録媒体は、円形のガラスまたはアルミ基板上にシード膜、下地膜、記録層となる磁性膜、保護膜などを順にスパッタ蒸着することにより形成されている。スパッタ蒸着法では磁性膜を構成する磁性結晶粒の粒径分散が大きくなる。製膜条件を制御することにより、粒径分散並びに平均粒径は制御可能である。スパッタ蒸着法においては、製膜条件をコントロールすることにより磁性結晶粒のサイズを微細化することが可能である。しかし、粒径分散度の制御は難しく、一般的に約20%程度といわれている。

#### 【0004】

上記のような磁性結晶粒の微細化並びに粒径分散度の狭少化の問題を解決するための方法のひとつが特許文献1に開示されている。また、この特許に関連する文献として、非特許文献1が挙げられる。特許文献1並びに非特許文献1では、記録層を構成する磁性ナノ粒子を従来のスパッタ蒸着法ではなく、化学的な合成によって作成している。非特許文献1では、将来的な高記録密度に対応可能な潜在ポテンシャルを持つとされるFePt合金（一軸異方性定数： $K_u \sim 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ）を、有機溶媒中で鉄ペンタカルボニル化合物（ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ）と白金アセチルアセトン化合物（ $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ）の反応により合成している。特許文献1並びに非特許文献1によれば、上記のように化学的合成手法を用いることによって、3nm以上10nm以下の任意の直径を持ち、かつ粒径分散度が5%から10%の範囲である磁性ナノ粒子を選択的に作成できるとしている。

#### 【0005】

特許文献1並びに非特許文献1に記載された化学的合成方法で作成された磁性ナノ粒子は、図1中の1で示されるような磁性金属元素単独または磁性金属元素を少なくとも1種類含む合金からなる。この磁性ナノ粒子は、2で示される有機化合物で被覆されている。有機化合物の被覆によって、磁性ナノ粒子と基板表面

並びに磁性ナノ粒子間の接着が良好となり、磁性ナノ粒子からなる単層または多層膜を形成した際に磁性ナノ粒子の規則的な配列を安定に作成することができるとしている。また、図2に磁性ナノ粒子からなる単層膜を示した。図2（a）では基板3の上に形成された下地膜または軟磁性膜4の上に、磁性ナノ粒子1が被覆2で覆われた磁性ナノ粒子層5が形成されている。

#### 【0006】

上記のような役割に加えて、有機化合物の被覆は磁性ナノ粒子のコロイド溶液の保存安定化に大きな役割を果たしていると考えられる。また、膜を形成したときに磁性ナノ粒子間に有機化合物の被覆が存在することにより、任意の粒子と隣接する粒子との間の磁気的な交換相互作用を低減化がはかられていると考えられる。これは、磁性結晶粒界にCr偏析層を持つCoCrPt、CoCrTaなどのスパッタ蒸着媒体と類似する現象と考えられる。

#### 【0007】

被覆に用いる有機化合物の代表例として、特許文献1では、式R-Xで表される長鎖有機化合物を含む有機材料を挙げている。このとき、Rは炭素原子数が6から22個である直鎖または分岐状の hidrocarbon 鎖またはフルオロカーボン鎖から選択されたもの、Xはカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、チオールなどから選択されるのが望ましいとしている。具体的にはオレイン酸が被覆として望ましいと言及している。

#### 【0008】

非特許文献1では、磁性ナノ粒子からなる記録層を形成したのちに約560℃の高温熱処理を施すと、図2（b）に示したように、オレイン酸などの有機化合物からなる被覆は蒸発することなく、6のように炭化した状態となり、磁性ナノ粒子の周囲に残ると述べている。このように磁性ナノ粒子間に炭化した有機物が存在することにより、引き続き粒子間の磁気的交換相互作用が低減されていると考えられる。また、この熱処理によってFePt磁性ナノ粒子は、化学的に合成された当初の結晶構造fccから規則化構造L10に変化すると述べている。FePtの場合、fcc構造では磁性は発現せず、規則化構造になると強磁性を示す。なお製膜後の熱処理では特に磁場は印加されていない。従って、磁性ナノ

粒子の磁化容易軸は様々な方向に配向していると考えられる。

【特許文献1】特開 2000-48340

【非特許文献1】Science 287巻 1989~1992頁(2000年3月17日発行)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

非特許文献1に記載の技術では、ナノ粒子の結晶構造をfcc構造からL10規則化構造に変化させて記録媒体として使用可能な強い磁化を発現させるために、ナノ粒子膜を形成した後に、約500℃から600℃の高温熱処理を施す。このため、ナノ粒子膜ではナノ粒子配列の乱れ並びにナノ粒子の集塊化が生じる結果、ナノ粒子膜を磁気記録膜とした場合平坦性が悪化する。更に、ナノ粒子層と基板との間に存在する下地層、軟磁性層なども高温熱処理によって劣化が生じる。このため、高温熱処理後のナノ粒子層は高い磁化値を持つが、実際に基板を回転させて記録・再生ヘッドにより情報の書き込み・読み出しを行う磁気記録媒体として使用が困難である。

【0010】

また、特許文献1に記載の技術では、記録層を構成する磁性ナノ粒子の磁化容易軸の向きがランダムであり、媒体面内方向あるいは媒体膜厚方向といった特定の方向に配向されることが難しいため、現行の面内記録用あるいは垂直記録用媒体と比較して、磁気記録膜の磁気特性が悪くなる。

【0011】

従って本発明の目的は、ナノ粒子の磁化を発現させるための高温熱処理が不要で、ナノ粒子膜の平坦性に優れ、下地膜や軟磁性層が劣化せず、且つナノ粒子の磁化容易軸の向きが基板に対して特定の方向に略平行で、良好な磁気特性を示すナノ粒子膜を持つ磁気記録媒体を提供することにある。更にこれらの媒体の製造方法、製造装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、基板と、平均粒径が1nm以上20nm以下であり且つFe、C

o, Ni, Mn, Sm, Pt 及び Pd のうち少なくとも 1 種類の元素を含有するナノ粒子と前記ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物からなるナノ粒子層とを少なくとも備え、前記ナノ粒子の磁化容易軸は前記基板に対して特定の方向に略平行であることを特徴とする磁気記録媒体を用いることにより達成可能である。また、このような磁気記録媒体は、平均粒径が 1 nm 以上 20 nm 以下であり且つ Fe, Co, Ni, Mn, Sm, Pt 及び Pd のうち少なくとも 1 種類の元素を含有するナノ粒子と、前記ナノ粒子の表面を被覆する有機化合物とを備える粒子を、基板上にまたは基板上に形成された下地層あるいは軟磁性層上に概規則的に配置してナノ粒子層を形成するナノ粒子層形成工程と、前記ナノ粒子層に赤外光を照射して磁化を発現させ磁性ナノ粒子とする赤外光照射工程と、前記ナノ粒子層に磁場を印加して磁性ナノ粒子の磁化容易軸の方向を略一方向に配向させる磁場印加工程と、前記ナノ粒子層に紫外光を照射して前記有機化合物を固着する紫外光照射工程とを備えることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法によって作成することが可能である。このような磁気記録媒体は、ナノ粒子膜を持つ基板に対し、基板上の特定の部位に赤外光を照射する赤外光照射部分と、赤外光照射後、前記特定の部位に磁場を印加する磁場印加部分と、磁場印加後、前記特定の部位に紫外光を照射する紫外光照射部分を持つことを特徴とする製造装置によって製造可能である。

#### 【0013】

上述のナノ粒子は、少なくとも Fe, Co, Ni, Mn, Sm, Pt, Pd などの磁性金属元素を含むことが可能である。また、これらの元素の金属間化合物、2 元合金、3 元合金を組成とする磁性ナノ粒子も可能である。将来の高記録密度化に備えて、一軸異方性定数 ( $K_u$ ) が大きい FePt または FePd、あるいは FePt や FePd に第 3 元素を加えた 3 元合金を組成として持つ磁性ナノ粒子が望ましい。第 3 元素としては Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Pb, Bi の使用が可能である。これら以外の第 3 元素の使用も可能である。FePt または FePd に代表される 2 元合金をコアとし、前記の第 3 元素や Pt, Pd をシェルとする構造の磁性ナノ粒子の使用も可能である。

#### 【0014】

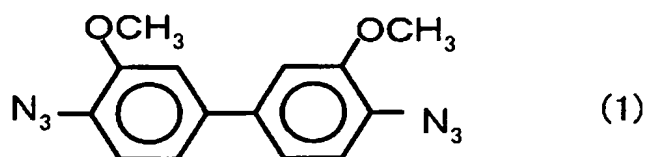
ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物として、前記ナノ粒子を被覆する有機化合物を用いることができる。この有機化合物は、オレイン酸に代表される不飽和脂肪酸の化合物、またオレイルアミンに代表される不飽和脂肪酸のアミン化合物を用いることが可能である。また、チオール基を持つ化合物を用いることもできる。少なくとも1つの炭素—炭素間2重結合または3重結合を持つ化合物も使用可能である。これら以外の有機化合物も被覆用として用いることができる。

#### 【0015】

ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物に、光照射または電子線照射または加熱によって前記ナノ粒子を被覆する有機化合物どうしを結合させることが可能な化合物を含めることも可能である。具体的には一般式（化1）から一般式（化4）で示される化合物を使用することが可能である。

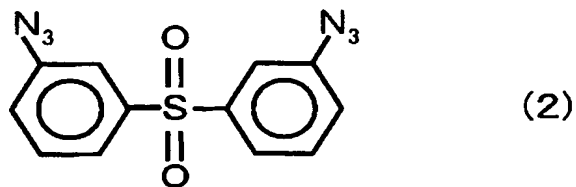
#### 【0016】

##### 【化1】



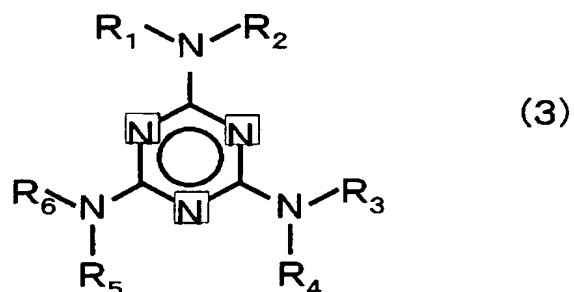
#### 【0017】

##### 【化2】



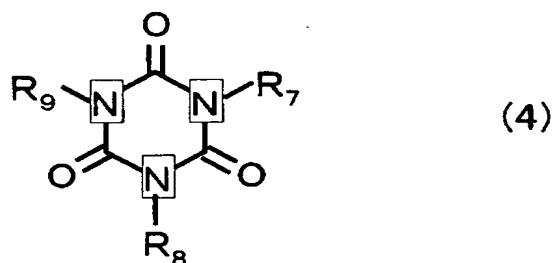
#### 【0018】

【化3】



【0019】

【化4】



【0020】

(式中、R1からR9はカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、チオール基、水酸基、水素原子などの官能基、または炭素—炭素2重結合やエーテル結合を含む炭化水素基である。R1からR9は同一でも異なっているいても良い。)

一般式(化1)から一般式(化4)で示される化合物は、架橋剤の一種である。これら以外の構造を持つ架橋剤も使用可能である。

【0021】

本特許の磁気記録媒体における記録膜は、ナノ粒子の単層膜または多層膜から構成することが可能である。単層または多層のナノ粒子層を形成するために、Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いることが可能である。LB法でナノ粒子層を形成するには以下の方法を用いる。まず、トラフに満たされた

清浄水の水面上に有機化合物で被覆されたナノ粒子のコロイド溶液を静かに滴下し、粒子間隔が疎らなナノ粒子の単層膜を形成する。次に溶媒を蒸発させてから疎らなナノ粒子の単層膜を静かに圧縮し、ナノ粒子間隔が最も近接し且つ単層膜を維持できる特定の圧力で圧縮を止めると、ナノ粒子が最密充填された膜が得られる。基板または下地膜あるいは軟磁性膜を持つ基板を水面に対し水平に保ちながら水面に接触させた後引き上げることによって、上記単層膜を基板上に転写してナノ粒子の単層膜からなる *Langmuir-Blodgett* (LB) 膜を得ることができる。この方法を複数回繰り返せば、ナノ粒子単層膜が積層された LB 多層膜を得ることが可能である。

またナノ粒子層からなる記録膜は、ナノ粒子のコロイド溶液を基板上に滴下し、基板を回転させ薄膜を形成するスピコート法によって形成することができる。このとき、ナノ粒子を被覆する化合物の分子量並びに分子構造を選択し、コロイド溶液の濃度を調節し、回転条件を最適化することで、最充填され実質的に規則的な配列を持つナノ粒子からなる記録膜を形成することができる。ナノ粒子層からなる記録膜の形成方法として、これら以外の膜形成方法の使用も可能である。

#### 【0022】

上記のようにして形成されたナノ粒子層中のナノ粒子は、立方晶 *fcc* 構造であるため磁化がほとんどない。このため、結晶構造を *L10* 規則化構造に変化させて磁性を発現させる必要がある。赤外光をナノ粒子層に照射すると、赤外光は金属元素からなるナノ粒子に吸収された後に熱になり、この熱によってナノ粒子に部分的な結晶構造変化が生じる。赤外光は金属元素からなるナノ粒子には吸収されやすいが、ナノ粒子を被覆している有機化合物や架橋剤にはほとんど吸収されない。このため、赤外光の強度、照射時間を適切化することにより、ナノ粒子配列の間に介在する有機化合物を変質させることなく、ナノ粒子の結晶構造を立方晶 *fcc* から *L10* 規則化構造に変化させて磁化を発現させることが可能である。立方晶 *fcc* から *L10* 規則化の度合いは、このとき照射される赤外光によって制御することが可能である。赤外光の強度を増やすか或いは照射時間を長くすることによって、ナノ粒子の規則化を 100% 進行させ、大きな磁化を持つ強磁性を発現させることも可能である。赤外光の波長は 600 nm 以上の長波長が

望ましい。また赤外光として赤外レーザーを用いることが可能である。

#### 【0023】

上記の方法で磁化を発現させた後、各ナノ粒子の磁化容易軸が基板面に対して特定の方向に略平行となるように配向させるために磁場を印加する。このとき、磁場の方向は基板面に対し平行、基板面に対して45度、または基板面に対して垂直とすることが可能である。前記磁場は、時間によって磁場の方向と強度が変化しない静磁場を用いることが可能である。あるいは、磁場の方向が一定で且つ磁場の強度が時間によって変化するパルス磁場を用いることができる。磁化が発現したナノ粒子層に対し、上記の方法で磁場を印加することにより、基板面に対して特定の方向に略平行となるように、ナノ粒子の磁化容易軸を配向させることが可能となる。

#### 【0024】

この後、磁化容易軸の方向を固定させるために、紫外光をナノ粒子膜に照射する。紫外光はナノ粒子間に介在する有機化合物に吸収され、これらの有機化合物に光化学反応または熱化学反応を起こさせて有機化合物同士を架橋、または固着させる。ナノ粒子を被覆する有機化合物を結合させることが可能である架橋剤に代表されるような有機化合物がナノ粒子間に介在すれば、架橋効率を上げることが可能である。このとき照射する紫外光は、波長が400nm以下の短波長光が望ましい。ナノ粒子間に介在する有機化合物を架橋させるために架橋剤の構造、紫外光の波長、強度、照射時間を適切化すれば、架橋効率をさらに上げることが可能となる。

#### 【0025】

赤外光照射によるナノ粒子の磁化発現が不十分な場合は、紫外光照射による有機化合物の固着過程の後、300℃以下の熱処理を任意の時間実施して、ナノ粒子の規則化を進行させることも可能である。

#### 【0026】

上述のように、ナノ粒子膜に対して、赤外光を照射して磁化を発現させ、その後基板面に対して特定の方向に磁場を印加してナノ粒子の磁化容易軸の配向を磁場方向にそろえ、引き続き紫外光を照射しナノ粒子間に介在する有機化合物を架



橋させてナノ粒子を固定することによって、磁化容易軸の配向が基板面に対して特定の方向に略並行であるナノ粒子膜を得ることができる。このとき、磁場印加方向を基板面に対して垂直にし、磁場印加強度並びに時間を調節することで、基板面方向に垂直な軸とナノ粒子の磁化容易軸とがなす角度が5度以内である磁性ナノ粒子数が、磁気記録膜を構成する全ナノ粒子数の90%以上となる垂直磁化膜を得ることが可能となる。このような磁化膜は良好な垂直磁気異方性を示し、磁気特性も良好である。

#### 【0027】

上述の良好な垂直磁気異方性を示すナノ粒子層を持つナノ粒子媒体に情報を記録する際、記録ヘッドからの漏洩磁界の主成分が基板面方向と垂直である垂直磁気記録方式を用いることが可能である。また、媒体上の記録領域だけに熱または光を照射しながら磁気記録を行う熱ないし光磁気記録方式を用いることも可能である。

#### 【0028】

基板面に対し特定の方向に磁化容易軸が配向したナノ粒子膜を持つ磁気記録媒体の作成装置として、図3に示すように、ナノ粒子膜5を持つ基板3を特定の回転軸7のまわりで任意の速度で回転させる回転部分8を持ち、基板上の特定の部位に赤外光9を照射する赤外光照射部分10と、赤外光照射後、前記特定の部位に磁場を印加するコイル11を持つ磁場印加部分12と、磁場印加後、前記特定の部分に紫外光13を照射する紫外光照射部分14が、回転中心からみて同心円15の上に配置された装置を用いることが可能である。以上のプロセスを経た後、ナノ粒子を被覆する有機化合物15、またはナノ粒子を被覆する有機化合物に由来する化合物16がナノ粒子間に存在する。

#### 【0029】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

##### (実施例1)

粒形分散度が10%以下であり、直径が1から20nmの範囲にある球状の磁

性ナノ粒子を化学的に合成し、直径の分散が5%以内となるよう、遠心分離機でナノ粒子のサイズ分別を行って、ナノ粒子のコロイド溶液を得た。このとき、磁性金属元素からなるナノ粒子は、有機化合物からなる被覆で囲まれ、ヘキサン溶媒中にコロイドとして分散している。次に、ガラス基板上にスパッタ蒸着によって製膜された軟磁性膜のうえに、上記ナノ粒子のコロイド溶液を滴下し回転塗布した後、80℃で5分間プリベークすることにより、ナノ粒子の単層膜を得た。このナノ粒子膜を持つ基板を回転させ、波長800nmの赤外光をナノ粒子膜の任意の部分に照射した後、基板を挟むように配置された1対の磁極を持つコイルの間を前記部分が通過した瞬間に基板面に垂直方向に磁場を印加し、前記部分がコイルを通過した直後に波長200nmの紫外光を前記部分に照射した。これによって、基板面方向に垂直な方向に磁化容易軸が配向したナノ粒子膜を持つ垂直磁気記録媒体を得ることができた。

### 【0030】

#### (実施例2)

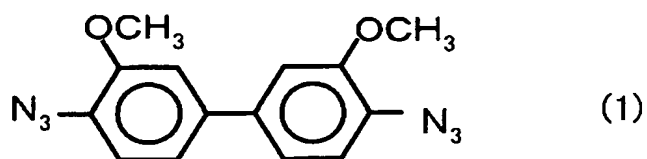
実施例1で使用したスピコート法の変わりにLangmuir-Blodgett法でナノ粒子の単層膜を形成した。このナノ粒子膜を持つ基板を回転させ、波長800nmの赤外光をナノ粒子膜の任意の部分に照射した後、基板を挟むように配置された1対の磁極を持つコイルの間を前記部分が通過した瞬間に基板面に垂直方向に磁場を印加し、前記部分がコイルを通過した直後に波長200nmの紫外光を前記部分に照射した。これによって、基板面方向に垂直な方向に磁化容易軸が配向したナノ粒子膜を持つ垂直磁気記録媒体を得ることができた。

#### (実施例3)

実施例1で使用したナノ粒子のコロイド溶液に、一般式(化1)で表される架橋剤

### 【0031】

## 【化 1】



## 【0032】

を添加した。このとき架橋剤の添加量は、コロイドの重量の20wt%とした。この架橋剤を添加したコロイド溶液を清浄水面に滴下し、Langmuir-Blodgett法でナノ粒子のLB単層膜を形成し、基板に転写した。このLB単層膜をSEM観察した結果、得られた粒子の配列は大よそ最密充填構造であった。

## 【0033】

このナノ粒子膜を持つ基板を回転させ、波長800nmの赤外光をナノ粒子膜の任意の部分に照射した後、基板を挟むように配置された1対の磁極を持つコイルの間を前記部分が通過した瞬間に基板面に垂直方向に磁場を印加し、前記部分がコイルを通過した直後に波長200nmの紫外光を前記部分に照射した。これによって、基板面方向に垂直な方向に磁化容易軸が配向したナノ粒子膜を持つ垂直磁気記録媒体を得ることができた。

## (実施例4)

実施例3と同様に、架橋剤を添加したナノ粒子のコロイド溶液を用いてLB法でナノ粒子の単層膜を形成した。このナノ粒子膜を持つ基板を回転させ、波長800nmの赤外光をナノ粒子膜の任意の部分に照射した後、基板を挟んで且つ基板面に対して45度の方向上に配置された1対の磁極を持つコイルの間を前記部分が通過した瞬間に基板面に対して45度の角度に磁場を印加し、前記部分がコイルを通過した直後に波長200nmの紫外光を前記部分に照射した。これによって、基板面方向に対して45度の方向に磁化容易軸が配向したナノ粒子膜を持つ磁気記録媒体を得ることができた。

## (実施例 5)

実施例 3 で作製した磁性ナノ粒子媒体に対し、試料振動型磁力計を用いて評価した。その結果、垂直保持力  $800 \text{ kA/m}$  ( $10000 \text{ Oe}$ )、保持力角型比  $S^*$  は  $0.8$ 、残留磁化  $200 \text{ emu/cc}$  の良好な磁気特性を示す磁化曲線が得られた。

## (実施例 6)

実施例 3 で作製した磁性ナノ粒子媒体と、記録ヘッドとして垂直磁気記録用薄膜単磁極ヘッドを用い再生ヘッドとして GMR 素子を用いた記録再生分離型ヘッドを組み合わせ、出力を調べた。その結果、記録密度が  $100 \text{ kfc i}$  のとき  $\text{peak to peak}$  で約  $1 \text{ mV}$  の出力を得ることができた。また耐磨耗性は、従来のスパッタ蒸着媒体と同様のレベルであることがわかった。

## (実施例 7)

実施例 6 で用いた垂直磁気記録方式の代りに、記録用に光で記録領域だけを加熱する光アシスト磁気記録ヘッドを用い、再生ヘッドとして GMR 素子を用いて、記録再生実験を行った。その結果、記録密度が  $100 \text{ kfc i}$  のとき  $\text{peak to peak}$  で約  $1 \text{ mV}$  の出力を得ることができた。

## (実施例 8)

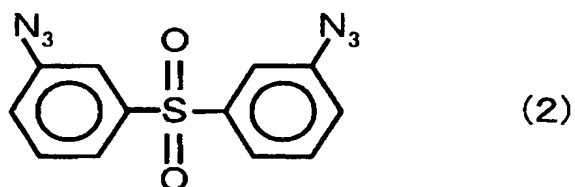
実施例 3 で作成した磁性ナノ粒子媒体を SEM 観察した結果、熱処理による粒子配列の乱れや、粒子の集塊化は観測されなかった。AFM 観察の結果、表面の荒さは  $Ra = 0.8$  以下であった。

## 【0034】

以上、実施例 3 では、一般式 (化 1) の架橋剤を用いた例を示したが、一般式 (化 1) の架橋剤の代替手段として、一般式 (化 2) ~ (化 4) で示される化合物を使用することが可能である。もちろん、一般式 (化 2) ~ (化 4) で示される化合物を使用したものを実施例 4 ~ 8 において用いることができるのは言うまでもない。

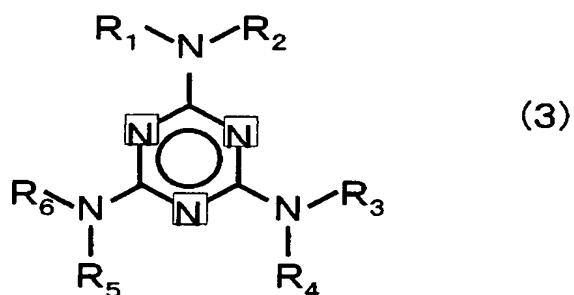
## 【0035】

【化2】



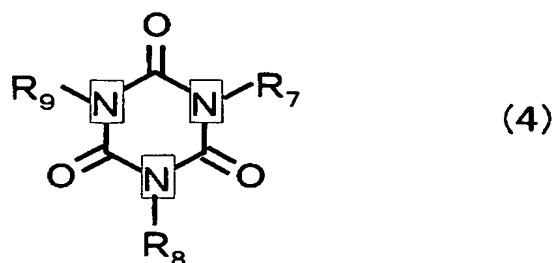
【0036】

【化3】



【0037】

【化4】



【0038】

(式中、R1からR9はカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、チオール基、水酸基、水素原子などの官能基、または炭素-炭素2重結合やエーテル結合を含む炭化水素基である。R1からR9は同一でも異なる

っていても良い。)

### 【0 0 3 9】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、ナノ粒子が基板上に規則性を持って配置されナノ粒子間に有機物が介在する磁気記録膜を有する磁気記録媒体において、高温熱処理が不要で、従来の磁性ナノ粒子からなる媒体よりも平坦性に優れ、下地膜や軟磁性膜の劣化が生じず、且つナノ粒子の磁化容易軸の向きが基板に対して特定の方向に略平行で、良好な磁気特性を示す磁性ナノ粒子からなる磁気記録媒体を作成し、これらの媒体に情報を磁気記録することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

被覆に覆われたナノ粒子を示したものである。

##### 【図 2】

ナノ粒子層を持つ磁気記録媒体媒体の断面を示したものである。

##### 【図 3】

磁化容易軸の配向が揃ったナノ粒子層を持つ磁気記録媒体の製造装置を示したものである。

#### 【符号の説明】

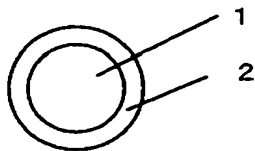
- 1     ナノ粒子
- 2     ナノ粒子を被覆する有機化合物
- 3     基板
- 4     下地膜または軟磁性膜
- 5     ナノ粒子層
- 6     炭化した有機化合物
- 7     回転軸
- 8     回転部分
- 9     赤外光
- 1 0   赤外光照射部分
- 1 1   コイル

- 1 2 磁場印加部分
- 1 3 紫外光
- 1 4 紫外光照射部分
- 1 5 同心円
- 1 6 印加磁場の方向
- 1 7 回転方向。

【書類名】 図面

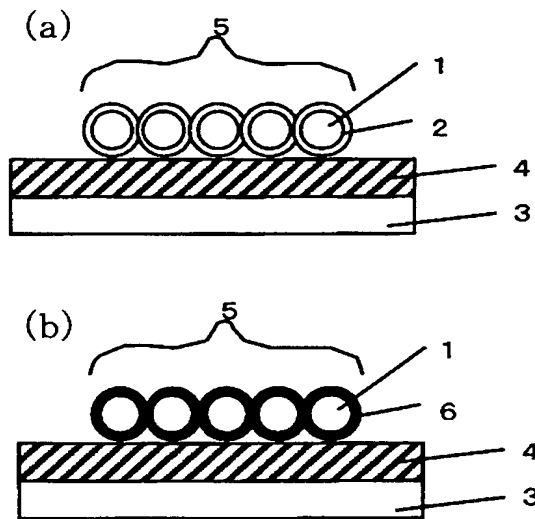
【図 1】

図 1



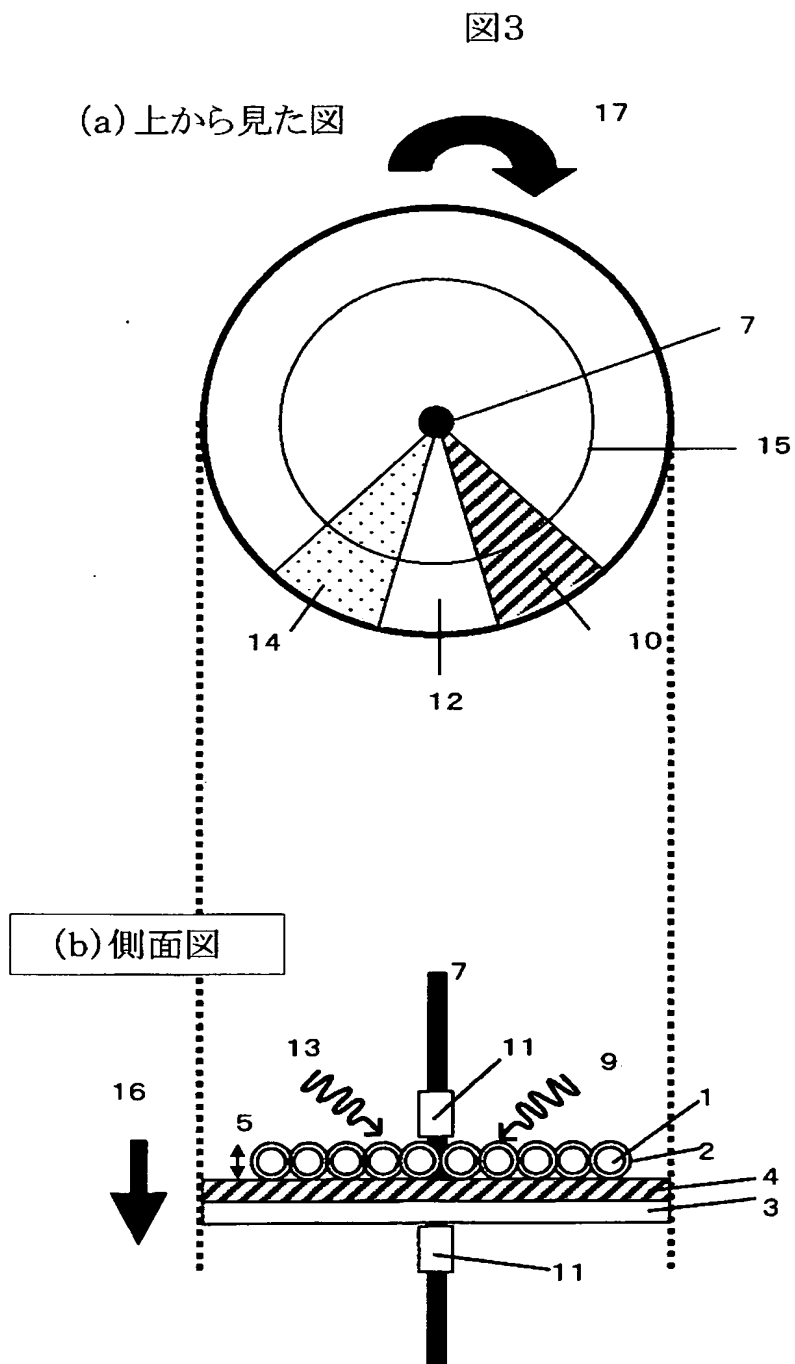
【図 2】

図 2





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノ粒子の磁化を発現させるための高温熱処理が不要で、ナノ粒子膜の平坦性に優れた磁気記録媒体、その媒体の製造方法、製造装置を提供する。

【解決手段】 平均粒径が1 nm以上20 nm以下であり且つFe, Co, Ni, Mn, Sm, Pt及びPdのうち少なくとも1種類の元素を含有するナノ粒子と前記ナノ粒子の配列の間に介在する有機化合物からなるナノ粒子層を持つ基板に対し、ナノ粒子層に赤外光を照射して磁化を発現させ、ナノ粒子層に磁場を印加して磁性ナノ粒子の磁化容易軸の方向を略一方向に配向させ、ナノ粒子層に紫外光を照射して前記有機化合物を固着させ、ナノ粒子の磁化容易軸を基板に対して特定の方向に略平行に配向させた磁気記録媒体を用いる。

【効果】 下地膜や軟磁性膜の劣化が生じず、良好な磁気特性を示す磁気記録媒体を作成できた。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 5 2 4 2
受付番号	5 0 3 0 0 0 3 7 8 8 8
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 5 年 1 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月14日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 0 5 2 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 1 0 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地

氏 名

株式会社日立製作所